



(10) **DE 10 2004 056 741 B4** 2015.05.21

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 056 741.7**

(22) Anmeldetag: **24.11.2004**

(43) Offenlegungstag: **16.06.2005**

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **21.05.2015**

(51) Int Cl.: **C30B 29/30 (2006.01)**

**C30B 33/02 (2006.01)**

**C01G 33/00 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

**P 2003/394575      25.11.2003      JP**

(73) Patentinhaber:

**Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

**TBK, 80336 München, DE**

(72) Erfinder:

**Kajigaya, Tomio, Hokkaido, JP; Kakuta, Takashi,  
Hokkaido, JP**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

**WO 2004/ 002 891      A1**

**WO 2004/ 030 046      A1**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Lithiumniobat-Substrats**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Lithiumniobat-Substrats unter der Verwendung eines Lithiumniobat-Kristalls, der durch das Czochralski-Verfahren gezogen wurde, wobei das Lithiumniobat-Kristall bei einer Temperatur von 300°C oder mehr bis weniger als 500°C in dem Zustand wärmebehandelt wird, in dem das Lithiumniobat-Substrat in einem Pulver eingebettet ist, welches aus mindestens einem der Elemente aufgebaut ist, das aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Al, Ti, Si, Ca, Mg und C besteht, oder in dem Zustand, in dem der Lithiumniobat-Kristall in einem Behälter gehalten wird, welcher aus mindestens einem der Elemente aufgebaut ist, das aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Al, Ti, Si, Ca, Mg und C besteht.

## Beschreibung

### Hintergrund der Erfindung

#### 1. Bereich der Erfindung

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumniobat-Substrats, das in akustischen Oberflächenwellen-Vorrichtungen verwendet wird.

#### 2. Beschreibung des Standes der Technik

**[0002]** Lithiumniobat-Kristalle ( $\text{LiNbO}_3$ ; hiernach häufig "LN" genannt) sind künstliche ferroelektrische Kristalle mit einem Schmelzpunkt von etwa  $1.250^\circ\text{C}$  und einer Curie-Temperatur von etwa  $1.140^\circ\text{C}$ . Aus LN-Kristallen erhaltene LN-Substrate (hiernach einfach oft "Substrat (E)" genannt) werden hauptsächlich als Materialien für akustische Oberflächenwellen-Vorrichtungen (SAW-Filter) zum Entfernen von Signalrauschen von Mobiltelefonen verwendet.

**[0003]** Der SAW-Filter (akustische Oberflächenwellen-Vorrichtung) weist eine Struktur auf, in der dünne Filme eines Metalls, wie einer AlCu-Legierung, ein Paar Kammelektroden auf einem Substrat bilden, welches aus einem piezoelektrischen, LN einschließenden Material hergestellt ist. Diese Kammelektroden spielen eine wichtige Rolle, welche die Polarität der Vorrichtung beherrschen. Um die Kammelektroden zu bilden, werden durch Sputtern ein Metaldünnschicht auf dem piezoelektrischen Material gebildet und danach unter Zurücklassen eines Paares von Kammustern unnötige Bereiche durch Ätzen mit einer Photolithographie-Technik entfernt.

**[0004]** LN-Einkristalle, welche als Material für SAW-Filter dienen, werden hauptsächlich durch das Czochralski-Verfahren erhalten, in welchem gewöhnlich unter Verwendung eines Platintiegels ein Kristall in einem elektrischen Ofen in einer Atmosphäre aus einem Stickstoff-Sauerstoff-Gasgemisch mit einer Sauerstoffkonzentration von etwa 20% gezogen, dann mit einer festgesetzten Kühlrate in dem elektrischen Ofen gekühlt und danach aus dem elektrischen Ofen herausgenommen, um den Kristall zu erhalten.

**[0005]** Der auf diese Weise gezogene LN-Kristall ist farblos und transparent oder zeigt eine blaßgelbe Farbe mit einem hohen Grad an Transparenz. Nachdem er gezogen wurde, wird er einer Wärmebehandlung unter Auslagerung bei einer Temperatur nahe zu seinem Schmelzpunkt unterzogen, um jegliche verbleibende Spannung aufgrund von thermischen Spannungen des Kristalls zu entfernen, und ferner einer Polarisierungsbehandlung, um ihn individuell zu polarisieren. Das heißt, er wird einer Reihe von Behandlungen unterzogen, in welchen der LN-Kristall von Raumtemperatur auf eine bestimmte

Temperatur der Curie-Temperatur oder mehr aufgeheizt, Spannung an den Kristall angelegt, die Temperatur auf eine festgesetzte Temperatur der Curie-Temperatur oder weniger während angelegter Spannung abgesenkt und danach das Anlegen von Spannung gestoppt wird, um den Kristall auf Raumtemperatur zu kühlen. Nach der Polarisierungsbehandlung wird der LN-Kristall, welcher auf seiner Umfangsfläche abgeschliffen wurde, um die äußere Form des Kristalls einzustellen (das hier Erhaltene wird hiernach "Barren" genannt), durch mechanische Bearbeitung, wie Scheiben schneiden, Läppen und Polierschritte zu einem Substrat verarbeitet. Das abschließend erhaltene Substrat ist im Wesentlichen farblos und transparent und weist einen Volumenwiderstand von etwa  $10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$  auf.

**[0006]** In dem durch ein solch herkömmliches Verfahren erhaltenen Substrat kann die Substratoberfläche als Ergebnis von Raumtemperaturänderungen des Kristalls, welche er in dem Verfahren erfährt, aufgeladen werden (voll mit elektrischer Ladung werden), aufgrund seiner pyroelektrischen Eigenschaft, welche für den LN-Kristall in dem Herstellungsverfahren für die akustische Oberflächenwellen-Vorrichtung (SAW-Filter) kennzeichnend ist. Dies kann einen Funken erzeugen, welcher den Grund für die Zerstörung der auf der Substratoberfläche gebildeten Kammelektroden bildet und ferner Bruch oder dergleichen des Substrats hervorrufen, was zu einer Ausbeuteverringering in den Herstellungsverfahren für die Vorrichtung führt.

**[0007]** Es besteht ebenso ein Problem, dass aufgrund einer hohen Lichtdurchlässigkeit des Substrats, das Licht, welches durch das Innere des Substrats in einem photolithographischen Verfahren übertragen wird, das einer der Schritte in dem Herstellungsverfahren der Vorrichtung ist, an der Hinterseite des Substrats reflektiert wird und zu der Oberfläche zurückfällt, so dass die Auflösung eines gebildeten Musters schlecht wird.

**[0008]** Um demzufolge dieses Problem zu lösen, wurde, wie in den offengelegten Japanischen Patentanmeldungen Nr. H11-92147 und Nr. 11-236298 offenbart, ein Verfahren vorgeschlagen, in welchem in dem Bereich von  $500^\circ\text{C}$  bis  $1.140^\circ\text{C}$  der LN-Kristall einer chemisch reduzierenden Atmosphäre ausgesetzt ist, welche eine Atmosphäre aus Argon, Wasser, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Sauerstoff oder einem Gas aus einer Kombination von diesen ist, so dass Schwärzung bewirkt wird, um dadurch die hohe Lichtdurchlässigkeit des Substrats zu beschränken und ebenso seine elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen, so dass das von der Rückseite des Substrats zurückfallende Licht eingeschränkt und zur gleichen Zeit die pyroelektrische Eigenschaft verringert werden kann. Im Übrigen wird als Ergebnis der vorstehenden, auf diese Weise

vorgenommenen Wärmebehandlung der LN-Kristall, welcher farblos und transparent war, farbig und lichtundurchlässig. Das Phänomen, in welchem er farbig und lichtundurchlässig wird, wird hierin Schwärzung bezeichnet, weil der Farbton des farbigen und lichtundurchlässigen Kristalls durch das übertragene Licht braun bis schwarz aussieht.

**[0009]** In dem Verfahren, das in den offengelegten Japanischen Patentanmeldungen Nr. H11-92147 und Nr. 11-236298 offenbart wird, wird der LN-Kristall auf eine Temperatur von 500°C oder mehr aufgeheizt. Auf diese Weise wird die Behandlungszeit einerseits kurz, aber andererseits neigt die Schwärzung zwischen den Behandlungschargen zur Ungleichmäßigkeit. Es gibt ebenso ein Problem, dass Farbungleichmäßigkeit aufgrund der Schwärzung in dem wärmebehandelten Substrat zum Auftreten neigt, das heißt, die Verteilung des Volumenwiderstands in der Fläche. Die Ausbeuteverringering in den Herstellungsverfahren der Vorrichtung kann nicht ausreichend verhindert werden. Verfahren zur Wärmebehandlung von Lithiumniobat-Substraten sind auch aus WO 2004/002 891 A1 und WO 2004/030 046 A1 bekannt.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0010]** Die vorliegende Erfindung wurde unter Berücksichtigung solcher Probleme vorgenommen. Demzufolge ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumniobat-Substrats zur Verfügung zu stellen, das die Farbungleichmäßigkeit aufgrund der Schwärzung weniger hervorruft, das heißt die Verteilung des Volumenwiderstands in der Fläche in dem wärmebehandelten Substrat, ungeachtet der Wärmebehandlung bei einer niedrigen Temperatur von weniger als 500°C.

**[0011]** Ein Lithiumniobat-Substrat-Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung setzt ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumniobat-Substrats unter Verwendung eines Lithiumniobat-Kristalls, welches durch das Czochralski-Verfahren gezogen wurde, voraus. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass der Lithiumniobat-Kristall bei einer Temperatur von 300°C oder mehr bis weniger als 500°C in dem Zustand wärmebehandelt wurde, in dem der Lithiumniobat-Kristall in einem Pulver eingebettet ist, welches mindestens aus einem der Elemente aufgebaut ist, das aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Al, Ti, Si, Ca, Mg und C besteht, oder in dem Zustand, in dem der Lithiumniobat-Kristall in einem Behälter gehalten wird, welcher aus mindestens einem Element aufgebaut ist, das aus der Gruppe ausgewählt wurden, die aus Al, Ti, Si, Ca, Mg und C besteht.

**[0012]** Ungeachtet der Behandlung bei einer niedrigen Temperatur von weniger als 500°C, ist es gemäß

der vorliegenden Erfindung möglich, ein Lithiumniobat-Substrat zur Verfügung zu stellen, das die Farbungleichmäßigkeit aufgrund von Schwärzung weniger hervorrufen kann, das heißt, die Verteilung des Volumenwiderstands in der Fläche.

**[0013]** Folglich kommt es nicht darauf an, dass die Substratoberfläche als Ergebnis der Temperaturveränderungen aufgeladen wird, die der Kristall in dem Herstellungsverfahren für die Vorrichtung durchläuft, so dass ein Funken erzeugt wird, welcher den Grund von Zerstörung der auf der Substratoberfläche gebildeten Kammelektroden bildet und ferner Bruch oder dergleichen des Substrats hervorrufen kann. Es kommt ebenfalls nicht darauf an, dass das Licht, welches durch das Innere des Substrats in einem Photolithographieverfahren übertragen wird, auf der Rückseite des Substrats reflektiert wird und zu der Oberfläche zurückkehrt, so dass die Auflösung des gebildeten Musters schlecht wird. Auf diese Weise kann die Ausbeuteverringering in dem Herstellungsverfahren der Halbleitervorrichtung ausreichend verhindert werden.

#### BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM

**[0014]** Die vorstehende Erfindung wird nachstehend im Detail beschrieben.

**[0015]** Zunächst verändert sich der LN-Kristall in der elektrischen Leitfähigkeit und Farbe abhängig von der Konzentration von Sauerstoffleerstellen, welche in dem Kristall vorhanden sind. Wenn die Sauerstoffleerstellen einmal in den LN-Kristall eingeführt wurden, verändert sich die Valenzzahl einiger Nb-Ionen aufgrund der Notwendigkeit, die Ladungsbalance zu halten, von 5+ auf 4+, so dass der Kristall elektrisch leitfähig wird und zur selben Zeit die Absorption von Licht hervorruft.

**[0016]** Das Auftreten elektrischer Leitung wird angenommen, weil Elektronen, welche Träger sind, zwischen Nb<sup>5+</sup>-Ionen und Nb<sup>4+</sup>-Ionen wandern. Die elektrische Leitfähigkeit von Kristallen wird durch das Produkt der Anzahl der Träger pro Einheitsvolumen und die Beweglichkeit der Träger bestimmt. Wenn die Beweglichkeit identisch ist, ist die elektrische Leitfähigkeit proportional zu der Anzahl von Sauerstoffleerstellen. Farbänderung, welche durch die Absorption von Licht hervorgerufen wird, wird als Abhängigkeit von dem Niveau der Elektronen angesehen, welche durch die Sauerstoffleerstellen eingeführt wurden.

**[0017]** Die Anzahl der Sauerstoffleerstellen kann durch sogenannte Wärmebehandlung in der Atmosphäre kontrolliert werden. Die Konzentration von Sauerstoffleerstellen in einem Kristall, welcher bei einer spezifischen Temperatur gehalten wird, verändert sich in einer solchen Art und Weise, dass sie sich

dem Sauerstoffpotential (Sauerstoffkonzentration) einer Atmosphäre angleicht, in welcher der Kristall platziert ist. Wo die Sauerstoffkonzentration einer Atmosphäre niedriger wird als die Gleichgewichtskonzentration, steigt die Konzentration der Sauerstoffleerstellen in dem Kristall an. Eine Erhöhung der Temperatur während einer Konstanthaltung der Sauerstoffkonzentration einer Atmosphäre bringt ebenso einen Anstieg in der Konzentration von Sauerstoffleerstellen, selbst wo die Sauerstoffkonzentration einer Atmosphäre niedriger als die Gleichgewichtskonzentration ist. Um demzufolge die Konzentration von Sauerstoffleerstellen zu erhöhen, um die Lichtundurchlässigkeit zu steigern, kann eine höhere Temperatur festgesetzt und die Sauerstoffkonzentration einer Atmosphäre erniedrigt werden.

**[0018]** In dem LN-Kristall weisen seine Bindungen stark ionische Eigenschaften auf. Daher verteilen sich seine Leerstellen mit relativ hoher Geschwindigkeit. Eine Sauerstoffverteilung in dem Kristall wird jedoch für die Veränderung der Konzentration der Sauerstoffleerstellen benötigt. Daher muss der Kristall für eine gewisse Zeit in einer Atmosphäre aufbewahrt werden. Diese Geschwindigkeit der Verteilung hängt sehr stark von der Temperatur ab. In der Nähe der Raumtemperatur ändert sich die Konzentration der Sauerstoffleerstellen während einer tatsächlichen Zeit nicht. Um demzufolge einen lichtundurchlässigen LN-Kristall in einer kurzen Zeit zu erhalten, muss der Kristall in einer Atmosphäre mit einer niedrigen Sauerstoffkonzentration aufbewahrt werden, bei einer Temperatur, bei der eine ausreichende Sauerstoffverteilungs-Geschwindigkeit erreichbar ist. Nach der Behandlung kann der Kristall augenblicklich gekühlt werden, wodurch ein Kristall mit der beibehaltenen Konzentration der Sauerstoffleerstellen, welche bei einer hohen Temperatur eingeführt wurde, bei Raumtemperatur erhalten werden kann.

**[0019]** Der pyroelektrische Effekt (pyroelektrische Eigenschaft) rührt von der Deformation von Gittern her, die durch Veränderungen in der Temperatur des Kristalls hervorgerufen wird. In einem Kristall mit elektrischen Dipolen wird das Auftreten des pyroelektrischen Effekts eingesehen, weil sich der Abstand zwischen den Dipolen abhängig von der Temperatur ändert. Der pyroelektrische Effekt tritt nur in Materialien mit einem hohen elektrischen Widerstand auf. Bei Verschiebungen von Ionen werden elektrische Ladungen auf der Kristalloberfläche in der dipolaren Richtung erzeugt. In Materialien mit einem niedrigen elektrischen Widerstand werden solche elektrischen Ladungen jedoch aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit, die der Kristall selbst aufweist, neutralisiert. In gewöhnlichen transparenten LN-Kristallen liegt der Volumenwiderstand auf dem Niveau von  $10^{15} \Omega\text{-cm}$ , wie vorstehend festgestellt. Daher tritt der pyroelektrische Effekt bemerkenswert auf. In dem geschwärzten lichtundurchlässigen LN-Kristall jedoch ist sein

Volumenwiderstand auf  $10^{12} \Omega\text{-cm}$  oder weniger verbessert. Daher wird keinerlei pyroelektrische Eigenschaft beobachtet.

**[0020]** Der LN-Kristall wird in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wärmebehandelt. Die Wärmebehandlung kann entweder in dem Zustand eines Barrens oder in dem Zustand eines Substrats ausgeführt werden, solange sie nach der Polarisierungsbehandlung durchgeführt wird. Bevorzugt kann sie in dem Zustand eines Substrats ausgeführt werden. Im übrigen können, wenn sie vor der Polarisierungsbehandlung ausgeführt wird, die eingeführten Sauerstoffleerstellen unweigerlich mit Sauerstoff gefüllt werden, außer wenn die Atmosphäre zum Zeitpunkt der Polarisierungsbehandlung auf die Atmosphäre mit einer niedrigen Sauerstoffkonzentration beibehalten wird.

**[0021]** Die Wärmebehandlung des LN-Kristalls wird ebenso in dem Zustand ausgeführt, in dem er in einem Pulver eingebettet ist, welches mindestens aus einem der Elemente aufgebaut ist, das aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Al, Ti, Si, Ca, Mg und C besteht, oder in dem Zustand, in dem er in einem Behälter gehalten wird, welcher aus mindestens einem der Elemente aufgebaut ist, das aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Al, Ti, Si, Ca, Mg und C besteht. Der LN-Kristall wird ebenso bei einer Temperatur von  $300^{\circ}\text{C}$  oder mehr bis weniger als  $500^{\circ}\text{C}$  erhitzt, wobei die Elemente aus Al, Ti, Si, Ca, Mg und C ausgewählt sind. Je höher die Aufheiztemperatur ist, umso kürzer ist die Zeit, in der die Schwärzung auftritt. Demzufolge liegt die bevorzugte Temperatur in dem Bereich von  $450^{\circ}\text{C}$  bis weniger als  $500^{\circ}\text{C}$ . Die Wärmebehandlung kann ebenso bevorzugt in einer Atmosphäre von Vakuums oder eines Inertgases (wie Stickstoffgas oder Argongas) ausgeführt werden. Die Behandlungszeit sollte 1 Stunde oder mehr betragen. Ebenso ist es wirkungsvoll, wo ein Pulver ausgewählt ist, welches aus einem der Elemente Al, Ti, Si, Ca, Mg und Zn aufgebaut ist, eine Mischung eines Pulvers aus einem dieser Elemente und eines Oxids von einem dieser Elemente zu verwenden.

**[0022]** Als insbesondere bevorzugte Bedingungen unter Berücksichtigung der Kontrollierbarkeit der Behandlungsschritte, der Eigenschaften der abschließend erhaltenen Substrate, der Gleichmäßigkeit dieser Eigenschaften, der Reproduzierbarkeit und so weiter, ist es wirkungsvoll, eine Halbleiterscheibe (LN-Substrat) zu verwenden, welche aus nach der Polarisierung erhaltenen LN-Kristallbarren herausgeschnitten wurde, den LN-Kristallsubstrat in einem gemischten Pulver von Al und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  einzubetten und die Wärmebehandlung in einer Atmosphäre eines Inertgases, wie Stickstoffgas oder Argongas, oder in Vakuum durchzuführen. Im Übrigen ist die Vakuum-Atmosphäre mehr gewünscht als die Atmosphäre eines

Inertgases, weil die Schwärzungsbehandlung in einer relativ kurzen Zeit ausgeführt werden kann.

**[0023]** Als praktisches Verfahren zur Bewertung des Wirkung der Wärmebehandlung, das heißt, ob die pyroelektrische Eigenschaft des Substrats weiterhin beobachtet werden kann oder nicht, ist eine Wärmezyklusprüfung hilfreich, welche unter Nachahmung von Temperaturveränderungen durchgeführt wird, die das Substrat durchläuft. Spezieller wird ein Substrat auf einer auf 80°C aufgeheizten Heizplatte platziert und ein Wärmezyklustest durchgeführt, wo in dem Fall eines durch herkömmliche Behandlung erhaltenen Substrats Funken auf seiner Oberfläche beobachtet werden können. Andererseits tritt in dem Fall des Substrats, welches durch die Wärmebehandlung gemäß der vorliegenden Erfindung geschwärzt wurde, kein Oberflächenpotential auf dem Substrat auf. Es kann kein Phänomen, in welchem Funken auf der Oberfläche auftreten, beobachtet werden. Demzufolge ist die Beurteilung, ob die Schwärzung auftritt oder nicht, als ein praktisches Verfahren zur Bewertung der pyroelektrischen Eigenschaft hilfreich.

**[0024]** Die vorliegende Erfindung wird nachstehend noch detaillierter durch das Geben von Beispielen beschrieben.

#### Beispiel 1

**[0025]** Unter Verwendung eines Rohmaterials mit kongruenter Zusammensetzung wurde ein LN-Einkristall durch das Czochralski-Verfahren mit einem Durchmesser von ca. 10 cm (4 inch) gezogen. Es wurde in einer Atmosphäre eines gemischten Stickstoff-Sauerstoff-Gases mit einer Sauerstoffkonzentration von etwa 20% gezogen. Der erhaltene Kristall war transparent blaßgelb.

**[0026]** Dieser Kristall wurde einer Wärmebehandlung zum Entfernen verbleibender Spannung unter Auslagerung und einer Polarisierungsbehandlung zur Erzeugung seiner individuellen Polarität ausgesetzt. Danach wurde der auf diese Weise behandelte Kristall auf seiner Umfangsfläche abgeschliffen, um die externe Form des Kristalls einzustellen, und dann in Form eines Substrats in Scheiben geschnitten.

**[0027]** Das auf diese Weise erhaltene Substrat wurde in einem Aluminium(Al)-Pulver eingebettet und dann bei 480°C für 20 Stunden in einer Vakuum-Atmosphäre wärmebehandelt.

**[0028]** Das behandelte Substrat war schwarz und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^7 \Omega\text{-cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde. Im Übrigen wurde der Volumenwiderstand durch das Dreianschlussverfahren gemäß JIS K 6911 gemessen.

**[0029]** Als nächstes wurde eine Wärmezyklusprüfung durchgeführt, in welcher das bei Raumtemperatur aufbewahrte Substrat auf einer 80°C heißen Heizplatte platziert wurde. Als Ergebnis war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 10 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

**[0030]** Das erhaltene Substrat wies eine Curie-Temperatur von 1.140°C auf. Die Werte seiner physikalischen Eigenschaften mit Einfluss auf die Eigenschaften von SAW-Filtern waren nicht unterschiedlich von jenen von herkömmlichen Produkten, welche keiner Schwärzungsbehandlung unterzogen worden waren.

#### Beispiel 2

**[0031]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass die Wärmebehandlungstemperatur auf 300°C verändert wurde.

**[0032]** Das erhaltene Substrat war braun und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^{12} \Omega\text{-cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0033]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 500 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 3

**[0034]** Ein LN-Kristall, welcher der Polarisierungsbehandlung ausgesetzt worden war, wurde in einem Aluminium(Al)-Pulver eingebettet und dann bei 300°C für 20 Stunden in einer Atmosphäre von Stickstoffgas wärmebehandelt.

**[0035]** Der erhaltene LN-Kristall war braun und der LN-Kristall wurde auf seiner Umfangsfläche abgeschliffen, um die äußere Form des Kristalls einzustellen, und dann in Form eines Substrats in Scheiben geschnitten. Das erhaltene Substrat war braun und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^{12} \Omega\text{-cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0036]** Eine Wärmezyklusprüfung wurde durchgeführt, in welcher dieses Substrat auf der Heizplatte platziert wurde. Als Ergebnis war das Oberflächenpotential, welches zum Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem

das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 500 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 4

**[0037]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 3 mit der Ausnahme durchgeführt, dass die Wärmebehandlungstemperatur auf 480°C geändert wurde.

**[0038]** Das erhaltene Substrat war schwarz und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0039]** Die Wärmezyklusprüfung wurde ebenso durchgeführt, in welcher dieses Substrat auf der Heizplatte platziert wurde. Als Ergebnis war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 10 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 5

**[0040]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass die Atmosphäre zu einer Atmosphäre von Stickstoffgas verändert wurde.

**[0041]** Das erhaltene Substrat war schwarz und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0042]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 100 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 6

**[0043]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass die Wärmebehandlungstemperatur auf 1 Stunde verändert wurde.

**[0044]** Das erhaltene Substrat war braun und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

igkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0045]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 500 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 7

**[0046]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass ein Titanpulver anstelle des Aluminium(Al)-Pulvers verwendet wurde.

**[0047]** Das erhaltene Substrat war braun und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0048]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 300 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 8

**[0049]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass ein Si-Pulver anstelle des Aluminium(Al)-Pulvers verwendet wurde.

**[0050]** Das erhaltene Substrat war braun und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0051]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 300 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 9

**[0052]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass ein Ca-Pulver anstelle des Aluminium(Al)-Pulvers verwendet wurde.

**[0053]** Das erhaltene Substrat war schwarz und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0054]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 10 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 10

**[0055]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass ein Mg-Pulver anstelle des Aluminium(Al)-Pulvers verwendet wurde.

**[0056]** Das erhaltene Substrat war schwarz und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0057]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 10 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 11

**[0058]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass ein C-Pulver anstelle des Aluminium(Al)-Pulvers verwendet wurde.

**[0059]** Das erhaltene Substrat war braun und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0060]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 500 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Referenz-Beispiel 12

**[0061]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass ein

Zn-Pulver anstelle des Aluminium(Al)-Pulvers verwendet wurde, und ebenso, dass die Wärmebehandlungstemperatur auf  $300^\circ\text{C}$  verändert wurde.

**[0062]** Das erhaltene Substrat war braun und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0063]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 500 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 13

**[0064]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass es in dem Zustand des Substrats ausgeführt wurde, in dem das Substrat in einem eingeschränkten Behälter, welcher aus Aluminium (Al) zusammengesetzt war, gehalten wurde.

**[0065]** Das erhaltene Substrat war schwarz und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0066]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächepotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 10 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 14

**[0067]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 13 mit der Ausnahme durchgeführt, dass es in einem Zustand ausgeführt wurde, in dem das Substrat in einem eingeschränkten Behälter gehalten wurde, der aus Titan anstelle von Aluminium (Al) aufgebaut war.

**[0068]** Das erhaltene Substrat war braun und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0069]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 300 V oder weniger. Das Phäno-

men der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 15

**[0070]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 13 mit der Ausnahme durchgeführt, dass es in einem Zustand ausgeführt wurde, in dem das Substrat in einem eingeschränkten Behälter durchgeführt wurde, welcher aus Si anstelle von Aluminium (Al) aufgebaut war.

**[0071]** Das erhaltene Substrat war braun und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0072]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt hervorgerufen wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 300 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 16

**[0073]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 13 mit der Ausnahme durchgeführt, dass sie in einem Zustand ausgeführt wurde, in dem das Substrat in einem eingeschränkten Behälter gehalten wurde, welcher aus Ca anstelle von Aluminium (Al) aufgebaut war.

**[0074]** Das erhaltene Substrat war schwarz und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0075]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 10 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 17

**[0076]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 13 mit der Ausnahme durchgeführt, dass sie in dem Zustand ausgeführt wurde, in dem das Substrat in einem eingeschränkten Behälter gehalten wurde, welcher aus Mg anstelle von Aluminium (Al) aufgebaut war.

**[0077]** Das erhaltene Substrat war schwarz und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0078]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 10 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Beispiel 18

**[0079]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 13 mit der Ausnahme durchgeführt, dass sie in einem Zustand ausgeführt wurde, in dem das Substrat in einem eingeschränkten Behälter gehalten wurde, welcher aus C anstelle von Aluminium (Al) zusammengesetzt war.

**[0080]** Das erhaltene Substrat war braun und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0081]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 500 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Referenz-Beispiel 19

**[0082]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 13 mit der Ausnahme durchgeführt, dass sie in einem Zustand ausgeführt wurde, in dem das Substrat in einem eingeschränkten Behälter gehalten wurde, welcher aus Zn anstelle von Aluminium (Al) aufgebaut war, und ebenso dass die Wärmebehandlungstemperatur auf  $300^\circ\text{C}$  geändert wurde.

**[0083]** Das erhaltene Substrat war braun und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0084]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 500 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.



**[0085]** Die Wärmebehandlung wurde unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie jenen in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass ein Pulver verwendet wurde, welches durch Mischen von Al-Pulver und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver in einem Verhältnis von 10:90 hergestellt worden war, anstelle des Aluminium (Al)-Pulvers verwendet wurde.

**[0086]** Das erhaltene Substrat war schwarz und wies einen Volumenwiderstand von etwa  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Es wurde beobachtet, dass keine Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde.

**[0087]** In der Wärmezyklusprüfung war das Oberflächenpotential, welches zu dem Zeitpunkt erzeugt wurde, zu dem das Substrat auf der Heizplatte platziert worden war, 100 V oder weniger. Das Phänomen der Funkenbildung auf der Substratoberfläche wurde nicht beobachtet.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0088]** Unter Verwendung eines Rohmaterials mit kongruenter Zusammensetzung wurde ein LN-Einkristall durch das Czochralski-Verfahren in einem Durchmesser von ca. 10 cm (4 inch) gezogen. Er wurde in einer Atmosphäre von gemischtem Stickstoff-Sauerstoff-Gas mit einer Sauerstoffkonzentration von etwa 20% gezogen. Der erhaltene Kristall war transparent blaßgelb.

**[0089]** Dieser Kristall wurde einer Wärmebehandlung zum Entfernen verbleibender Spannung unter Auslagerung und einer Polarisierungsbehandlung unterzogen, um ihn individuell zu polarisieren. Danach wurde der auf diese Weise behandelte Kristall auf seiner Umfangsfläche abgeschliffen, um die äußere Form des Kristalls einzustellen, und dann in Form eines Substrats in Scheiben geschnitten.

**[0090]** Das auf diese Weise erhaltene Substrat wurde dann bei  $800^\circ\text{C}$  für 1 Minute in einer Atmosphäre von Stickstoff wärmebehandelt.

**[0091]** Das behandelte Substrat war schwarzbraun, aber es wurde beobachtet, dass Farbungleichmäßigkeit bei der visuellen Betrachtung hervorgerufen wurde. Wie aus der Tatsache abzuleiten war, dass Farbungleichmäßigkeit auftrat, wies der Volumenwiderstand, obwohl er etwa  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  war, eine Streuung ( $\delta/\text{Ave}$ ) von etwa 30% an einigen Messpunkten auf. Im Übrigen ist der Ave ein Mittelwert, wenn an fünf Stellen des Substrats auf der Fläche in der Ebene gemessen wird, und  $\delta$  ist die Standardabweichung.

**[0092]** Ungeachtet dessen, dass die Behandlung bei einer niedrigen Temperatur von weniger als  $500^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde, ist es gemäß der vorliegenden Erfindung möglich, das Lithiumniobat-Substrat zur Verfügung zu stellen, das die Farbungleichmäßigkeit aufgrund von Schwärzung weniger hervorrufen kann, das heißt, Verteilung des Volumenwiderstands in der Fläche. Folglich tritt nicht ein, dass die Substratoberfläche als Ergebnis der von dem Kristall in den Herstellungsverfahren für die Vorrichtung durchlaufenen Temperaturveränderungen aufgeladen wird, so dass ein Funke erzeugt wird, welcher Zerstörung der auf der Substratoberfläche gebildeten Kamm-elektroden hervorruft, und ferner Bruch oder dergleichen des Substrats hervorrufen kann. Es tritt ebenfalls nicht ein, dass das Licht, welches durch das Innere des Substrats in einem Photolithographieverfahren übertragen wird, an der Hinterwand des Substrats reflektiert wird und zu der Oberfläche zurückfällt, so dass die Auflösung eines gebildeten Musters schlecht wird. Daher kann die Ausbeuteverringerung in dem Herstellungsverfahren für die Vorrichtung ausreichend verhindert werden. Daher ist dieses Substrat für die Verwendung in Substraten für akustische Oberflächenwellenvorrichtungen geeignet.

**[0093]** In dem Verfahren zur Herstellung eines Lithiumniobat-Substrats unter der Verwendung eines Lithiumniobat-Kristalls, welches durch das Czochralski-Verfahren gezogen wurde, wird der Lithiumniobat-Kristall bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  oder mehr bis weniger als  $500^\circ\text{C}$  in dem Zustand wärmebehandelt, in dem der Lithiumniobat-Kristall in einem Pulver eingebettet ist, welches aus mindestens einem der Elemente aufgebaut ist, das aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Al, Ti, Si, Ca, Mg und C besteht, oder in dem Zustand, in dem der Lithiumniobat-Kristall in einem Behälter gehalten wird, welcher aus mindestens einem der Elemente aufgebaut ist, das aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Al, Ti, Si, Ca, Mg und C besteht.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Lithiumniobat-Substrats unter der Verwendung eines Lithiumniobat-Kristalls, der durch das Czochralski-Verfahren gezogen wurde, wobei das Lithiumniobat-Kristall bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  oder mehr bis weniger als  $500^\circ\text{C}$  in dem Zustand wärmebehandelt wird, in dem das Lithiumniobat-Substrat in einem Pulver eingebettet ist, welches aus mindestens einem der Elemente aufgebaut ist, das aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Al, Ti, Si, Ca, Mg und C besteht, oder in dem Zustand, in dem der Lithiumniobat-Kristall in einem Behälter gehalten wird, welcher aus mindestens einem der Elemente aufgebaut ist, das aus der Grup-

pe ausgewählt wurde, die aus Al, Ti, Si, Ca, Mg und C besteht.

2. Verfahren zur Herstellung eines Lithiumniobat-Substrats nach Anspruch 1, wobei die Wärmebehandlung in einer Atmosphäre von Vakuum oder einem Inertgas ausgeführt wird.

3. Verfahren zur Herstellung eines Lithiumniobat-Substrats nach Anspruch 1, wobei die Wärmebehandlung für 1 Stunde oder mehr ausgeführt wird.

4. Verfahren zur Herstellung eines Lithiumniobat-Substrats nach Anspruch 2, wobei die Wärmebehandlung für 1 Stunde oder mehr ausgeführt wird.

Es folgen keine Zeichnungen